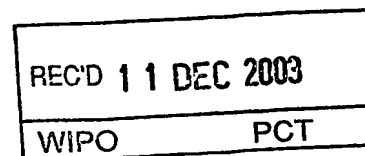


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 56 097.8

Anmeldetag: 2. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: EOS GmbH Electro Optical Systems, Krailling/DE

Bezeichnung: Kunststoffpulver für das Lasersintern

IPC: C 08 J, C 08 L, B 29 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


(Faint)

PRÜFER

PRÜFER & PARTNER GbR · PATENTANWÄLTE · EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

EP 576-17401.6
PK

EOS GmbH Electro Optical Systems, 82152 Krailling/Deutschland

Kunststoffpulver für das Lasersintern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pulver für die Herstellung eines dreidimensionalen Objekts in einem Lasersinterverfahren sowie ein Lasersinterverfahren für die Herstellung eines dreidimensionalen Objekts, das dieses Pulver verwendet.

Beim Lasersintern von Kunststoffpulver, wie es beispielsweise aus der DE 44 10 046 bekannt ist, werden dreidimensionale Objekte schichtweise hergestellt, indem Schichten eines Pulvers aufgetragen und durch selektives Verfestigen an den dem Querschnitt der Objekte entsprechenden Stellen miteinander verbunden werden. An das Pulver werden entsprechend der Verfahrenscharakteristik spezielle Anforderungen gestellt.

Zur Gewährleistung einer hohen Detailgenauigkeit und Oberflächengüte der herzustellenden Objekte sind Kunststoffpulver mit Kornobergrenzen von 100µm und einem Anteil von Partikeln mit einem Durchmesser unter 90µm von 90% notwendig. Zur Sicherstellung eines stabilen Schichtauftrages muß der Feinstanteil des Pulvers, d.h. Partikel mit einem Durchmesser unter 32µm,

kleiner oder gleich 10% sein. Weiterhin sollten die Partikel eine sphärische Kornform besitzen. Diese Kornform ist auch zur Gewährleistung einer gleichmäßigen und glatten Oberfläche notwendig.

Bei Verwendung von Kunststoffpulvern zum Lasersintern ist eine geringe Porosität der Partikel, ausgedrückt als BET-Oberfläche, notwendig, da sich dadurch die Pulverbettichte erhöhen läßt und die Reaktionsneigung und Alterung des Pulvers stark herabgesetzt werden. Die letztgenannten Eigenschaften sind beim Lasersintern von großer Bedeutung, da beim Prozeß hohe Temperaturen auftreten und die Prozeßdauern sehr lang sein können, was in Abhängigkeit vom Kunststofftyp zu Auf- und Abbauvorgängen an dem Pulver führen und so eine Wiederverwendbarkeit des Pulvers erschweren kann. Letzteres zeigt sich in einem hohen Auffrischfaktor, welcher als der Prozentsatz an Neupulver bezeichnet wird, der bei Wiederverwendung von Pulver, zur Vermeidung einer Veränderung der Lasersinter- und Objekteigenschaften gegenüber einem Lasersintervorgang unter Verwendung ausschließlich neuen Pulvers, dem wiederverwendeten Pulver hinzugefügt werden muß.

Es sind Kunststoffpulver für das Lasersintern bekannt, die je nach Art ihrer Herstellung unterschiedliche Eigenschaften haben.

Mahlpulver weisen dabei in der Regel eine sehr breite Korngrößenverteilung mit Anteilen außerhalb des für das Lasersintern spezifizierten Bereichs auf, was zu einem erhöhten Aufwand für einen erforderlichen Klassieraufwand mit geringer Ausbeute führt. Desweiteren weisen die Partikel eine hohe Porosität, d.h. eine kantige Form mit zerfaserten, zerklüfteten Oberflächen, auf.

Fällungs-, Sprüh- oder aus der Schmelzdispergierung gewonnene Pulver weisen die für das Lasersintern notwendigen Korngrößenverteilungen und Partikelformen auf. So offenbart beispielsweise die EP 863 174 ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Pulvern für Beschichtungen, bei dem ein Homopolyamid oder ein Copolyamid aus alkoholischer Lösung umgefällt werden. Das mit diesem Verfahren hergestellte Polyamidpulver besitzt eine Kornobergrenze von $100\mu\text{m}$, einen D90-Wert unter $90\mu\text{m}$, einen D10-Wert unter $32\mu\text{m}$ und eine BET-Oberfläche von unter 10. Allerdings ist die Porosität, ausgedrückt als BET-Oberfläche, weiterhin hoch. Der Fällungsprozeß stößt dabei an seine Grenzen, da bei ihm nur ein bestimmter Spielraum zur Einstellung der BET bei gleichbleibendem bzw. sinkendem Mittelkorn vorhanden ist.

Durch die große BET-Oberfläche wird die während des Sinterprozesses stattfindende Alterung des unbelichteten Pulvers begünstigt, wodurch ein hoher Auffrischfaktor nötig ist, um keine Abstriche bei der Oberflächengüte und Mechanik der gesinterten Objekte in Kauf nehmen zu müssen.

Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein für das Lasersintern optimiertes Pulver sowie ein Lasersinterverfahren, das dieses Pulver als Baumaterial verwendet, bereitzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Pulver nach Anspruch 1 und ein Verfahren nach Anspruch 8.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Figuren. Von den Figuren zeigen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht des Aufbaus einer Vorrichtung zum Herstellen eines dreidimensionalen Objekts mittels des Lasersinterverfahrens und

Fig. 2a und 2b

REM-Aufnahmen 10000x von Pulver (a) vor der Behandlung und (b) nach der Behandlung.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, weist eine Vorrichtung zur Durchführung eines Lasersinterverfahrens einen Behälter 1 auf, der nur durch eine in Umfangsrichtung geschlossene Seitenwand gebildet wird. Durch den oberen Rand 2 der Seitenwand bzw. des Behälters 1 ist eine Arbeitsebene 6 definiert. In dem Behälter 1 ist ein Träger 4 zum Tragen eines zu bildenden Objekts 3 angeordnet. Das Objekt befindet sich auf der Oberseite des Trägers 4 und ist aus einer Mehrzahl sich parallel zu der Oberseite des Trägers 4 erstreckender Schichten aus einem mittels elektromagnetischer Strahlung verfestigbaren, pulverförmigen Aufbaumaterial gebildet. Der Träger 4 ist über eine Höheneinstellvorrichtung in vertikaler Richtung, d.h. parallel zu der Seitenwand des Behälters 1 verschiebbar. Damit kann die Position des Trägers 4 relativ zur Arbeitsebene 6 eingestellt werden.

Oberhalb des Behälters 1 bzw. der Arbeitsebene 6 ist eine Aufbringvorrichtung 10 zum Aufbringen eines zu verfestigenden Pulvermaterials 11 auf die Trägeroberfläche 5 oder eine zuletzt verfestigte Schicht vorgesehen. Weiterhin ist oberhalb der Arbeitsebene 6 eine Bestrahlungseinrichtung in Form eines

Lasers 7 angeordnet, die einen gerichteten Lichtstrahl 8 abgibt. Dieser wird über eine Ablenkeinrichtung 9, beispielsweise einen Drehspiegel, als abgelenkter Strahl 8' in Richtung der Arbeitsebene 6 abgelenkt.

Bei der Herstellung des dreidimensionalen Objektes 3 wird das Pulvermaterial 11 schichtweise auf den Träger 4 bzw. eine zuvor verfestigte Schicht aufgetragen und mit dem Laserstrahl 8' an den dem Objekt entsprechenden Stellen einer jeden Pulverschicht verfestigt. Der Träger 4 wird dabei schichtweise abgesenkt.

Es wurden unterschiedliche Verfahren zur Nachbehandlung von Kunststoffpulvern untersucht, um deren Eigenschaften im Hinblick auf das Lasersintern zu verbessern. Ziel war dabei die Erzielung einer Oberflächenglättung, gekennzeichnet durch eine niedrige BET-Oberfläche, und einer Kornverrundung.

Nach einem Ausführungsbeispiel der Erfindung wird ein Polyamid 12 (PA 12) - Pulver als Aufbaumaterial verwendet, das in Anlehnung an ein in dem Patent EP 555 947 beschriebenes Verfahren nachbehandelt wird. Hierzu wurde als Ausgangsmaterial ein nach dem Stand der Technik der EP 863 174 hergestelltes PA12-Fällpulver verwendet, bei dem 50 Prozent der Pulverteilchen kleiner als $57\mu\text{m}$ waren ($D_{50} = 57\mu\text{m}$), 90 Prozent der Pulverteilchen kleiner als $77\mu\text{m}$ waren ($D_{90} = 77\mu\text{m}$) und der BET-Wert $6\text{ m}^2/\text{g}$ betrug.

Die Behandlung wurde in einer handelsüblichen Pulverbehandlungsmaschine NHS-1 der Firma Nara durchgeführt. Die Behandlung dauerte eine Minute, die Umdrehungszahl betrug 8000 U/min.

Fig. 2a zeigt eine REM-Aufnahme von dem Pulver vor der Anwendung des Verfahrens, Fig. 2b zeigt eine REM-Aufnahme des Pulvers nach der Anwendung des Verfahrens. Der Vergrößerungsfaktor beträgt in beiden Fällen 10000. Ein Vergleich der beiden Figuren zeigt deutlich die Abnahme der Zerklüftung der Oberfläche eines Pulverkorns infolge der Nachbehandlung. Diese Beobachtung spiegelt sich ebenfalls in dem Meßwert für die BET-Oberfläche wieder. Dieser lag bei $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Der D50-Wert des behandelten Pulvers betrug $54 \mu\text{m}$, der D90-Wert lag bei $76 \mu\text{m}$. Dies zeigt, daß die Korngrößenverteilung sich durch die Behandlung nicht wesentlich verändert hat.

Die Verringerung der BET-Oberfläche um einen Faktor 1,67 führte zu einem deutlich niedrigeren Auffrischfaktor des behandelten Pulvers verglichen zu dem unbehandelten Pulver. Bei einem Einsatz des behandelten Pulvers in Lasersinterprozessen ergab sich bei der Wiederverwendung dieses Pulvers ein Wert von 30% für den Auffrischfaktor gegenüber einem Wert von 50 % bei Verwendung eines unbehandelten Pulvers..

Weitere Versuche zeigten eine Verringerung der BET-Oberfläche durch die obige Pulverbehandlung bis zu einem Faktor vier wodurch der Auffrischfaktor weiter verringert wird.

Die Effekte der Kornverrundung und Oberflächenglättung sind nicht auf das beschriebene PA12-Pulver beschränkt, sondern treten auch bei anderen Kunststoffpulvern auf. Weiterhin kann das Ausgangsmaterial auch als Mahlpulver vorliegen.

Das oben durchgeführte Pulverbehandlungsverfahren kann ebenfalls mit dem Ziel einer besseren Durchmischung mehrkomponen-

tiger Pulver angewandt werden. Durch die obige Behandlung können Agglomerate eines Pulverbestandteils besser dispergiert werden. Weiterhin eignet sich das Verfahren zur Herstellung von beschichteten Pulvern, wobei Partikel eines Beschichtungsmaterials lediglich auf die Oberfläche des Grundmaterials aufgeschmolzen werden.

Dies eröffnet die Einführung neuer Materialien auf dem Gebiet des Lasersinterns, der Bereich der verwendbaren Pulvermaterialien kann dabei stark ausgeweitet werden. Die erleichterte Herstellung von zusammengesetzten Pulvern führt dazu, daß über entsprechend zusammengesetzte Pulver sich auf einfache Weise die Eigenschaften der hergestellten dreidimensionalen Objekte beeinflussen lassen. So können beispielsweise die Steifigkeit, die Farbe, bzw. die elektrischen Eigenschaften der Objekte oder der Flammenschutz beeinflußt werden.

PATENTANSPRÜCHE

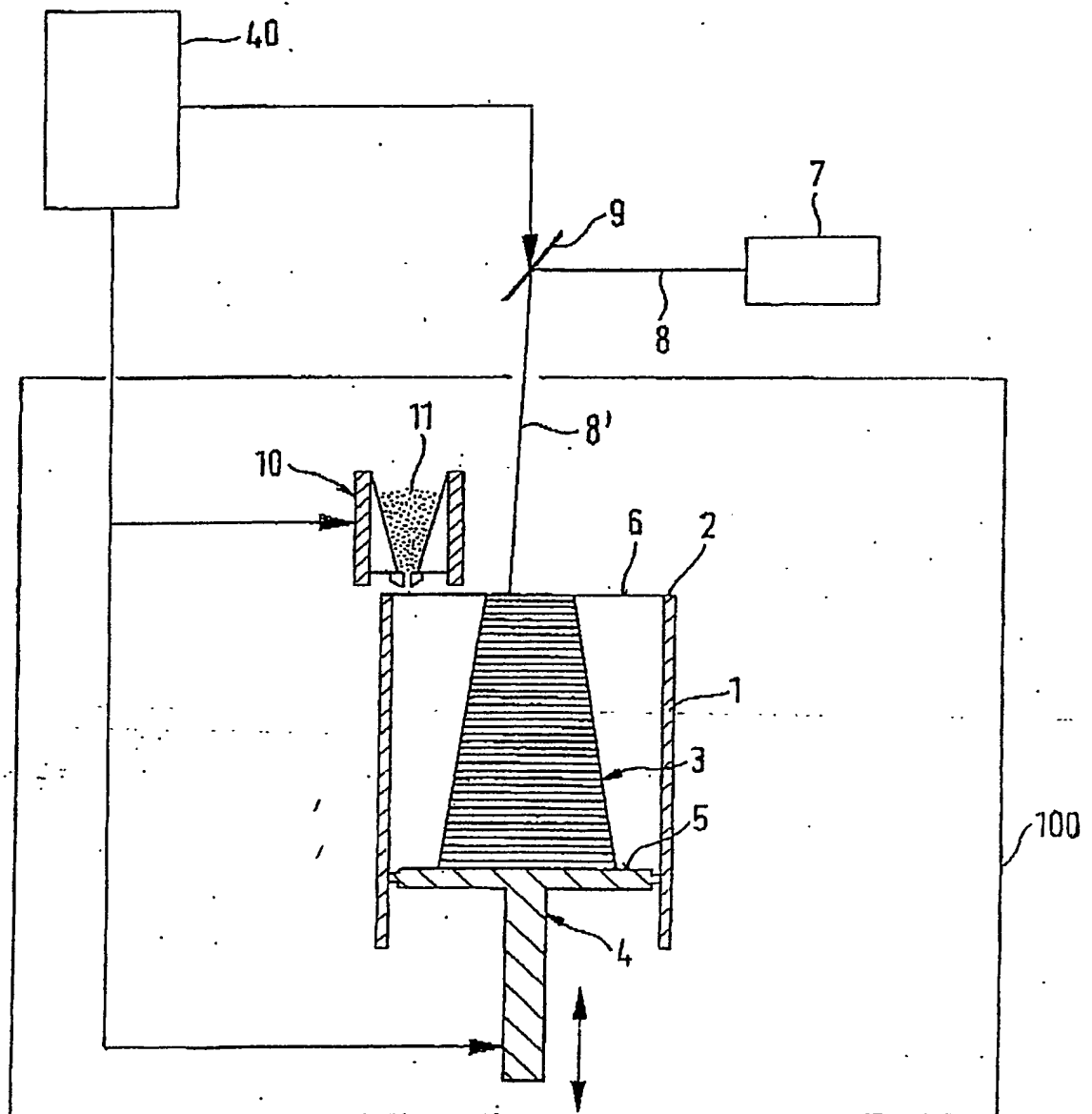
1. Polymerpulver zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts mittels Lasersinterns, dadurch gekennzeichnet, daß die Kornobergrenze der Pulverteilchen kleiner als $100\mu\text{m}$ ist, 50 Prozent der Pulverteilchen kleiner als $60\mu\text{m}$ sind, 90 Prozent der Pulverteilchen kleiner als $90\mu\text{m}$ sind, die BET-Oberfläche kleiner als $6\text{ m}^2/\text{g}$ ist und die Pulverkörner eine im wesentlichen sphärische Form aufweisen.
2. Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine BET-Oberfläche aufweist, deren Wert kleiner oder gleich $4\text{ m}^2/\text{g}$ ist.
3. Pulver nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Auffrischfaktor kleiner als 50 Prozent ist.
4. Pulver nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Auffrischfaktor kleiner als 30 Prozent ist.
5. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Polyamidpulver ist.
6. Pulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Polyamid12-Pulver ist.
7. Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objekts mittels Lasersinterns, bei dem aufeinanderfolgende Schichten des zu bildenden Objekts aus verfestigbarem Pulvermaterial nacheinander an den dem Objekt entsprechenden Stellen verfestigt werden und ein Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Pulvermaterial verwendet wird.

Zusammenfassung

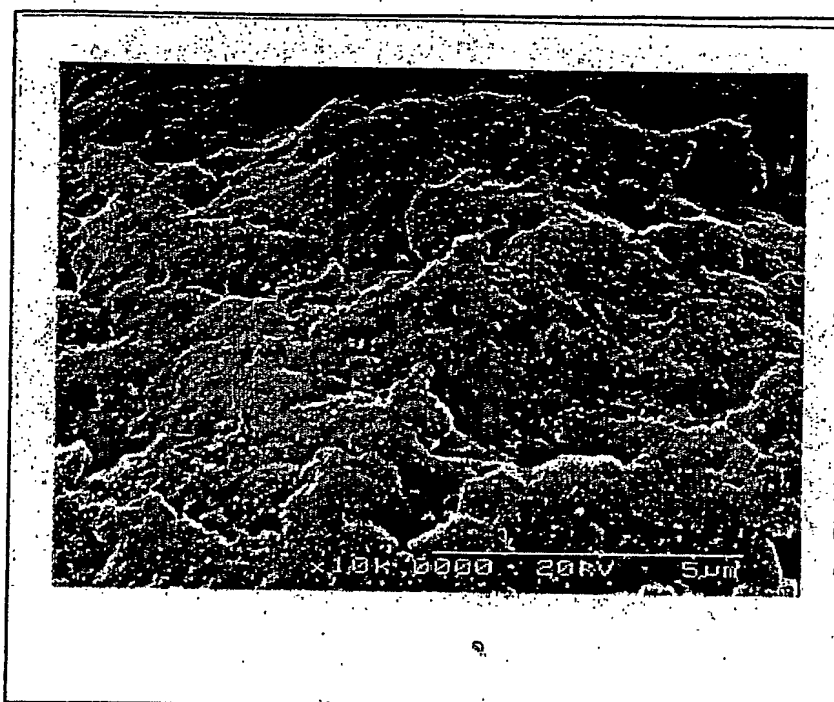
Bei einem Lasersinterverfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objekts, bei dem aufeinanderfolgende Schichten des zu bildenden Objekts aus verfestigbarem Pulvermaterial nacheinander an den dem Objekt entsprechenden Stellen verfestigt werden, wird als Baumaterial ein Pulver verwendet, bei dem die Kornobergrenze der Pulverteilchen kleiner als $100\mu\text{m}$ ist, 50 Prozent der Pulverteilchen kleiner als $60\mu\text{m}$ sind, die BET-Oberfläche kleiner als $6\text{ m}^2/\text{g}$ ist und die Pulverkörner eine im wesentlichen sphärische Form aufweisen.

(Fig. 1)

FIG.1



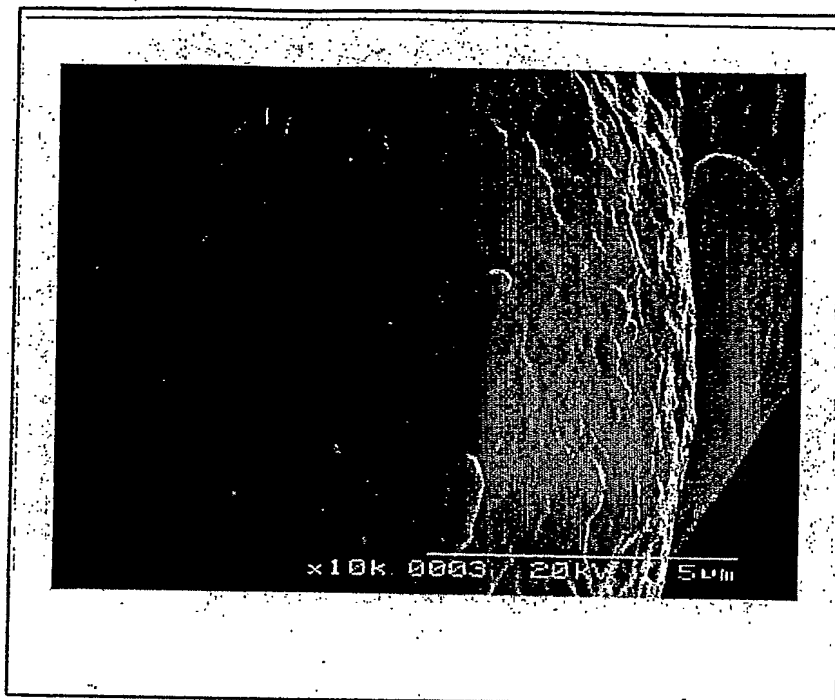
Rohmaterial
PA 12



x10000

Fig. 2a

Test-1



x 10000

Fig. 2b

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.